

PAT-NO: JP363256721A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63256721 A

TITLE: PRODUCTION OF GRAPHITE FIBER

PUBN-DATE: October 24, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MURAKAMI, MUTSUAKI

WATANABE, KAZUHIRO

YOSHIMURA, SUSUMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
RES DEV CORP OF JAPAN	N/A
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	N/A

APPL-NO: JP62092538

APPL-DATE: April 15, 1987

INT-CL (IPC): D01F009/20, C01B031/04

US-CL-CURRENT: 423/448

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a fiber having excellent mechanical properties, composed of perfect graphite and useful as electrode, heating element, etc., by heat-treating a fiber of (p-phenylene: vinylene)-oxadiazole copolymer in an inert gas at a specific high temperature.

CONSTITUTION: The objective fiber can be produced by heat-treating a fiber composed of 2,5-(p-phenylene:vinylene)-1,3,4-oxadiazole copolymer of formula in an inert gas at 1,600∼3,200°C (preferably ≥2,000°C). The graphitization can be accelerated by carrying out the heat-treatment under tensile tension (preferably 30∼300g/yarn) in the presence of a catalyst (e.g. Fe, Co, P, Sn, Ni or Sb).

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-256721

⑮ Int.Cl.⁴D 01 F 9/20
C 01 B 31/04

識別記号

101

府内整理番号

Z-6791-4L
A-6750-4G

⑯ 公開 昭和63年(1988)10月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑩発明の名称 グラファイト繊維の製造方法

⑪特願 昭62-92538

⑫出願 昭62(1987)4月15日

⑬発明者 村上睦明	神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号	松下技研株式会社内
⑬発明者 渡辺和廣	神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号	松下技研株式会社内
⑬発明者 吉村進	神奈川県川崎市多摩区東三田3丁目10番1号	松下技研株式会社内
⑭出願人 新技術開発事業団	東京都千代田区永田町2丁目5番2号	
⑭出願人 松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑮代理人 弁理士 中尾敏男	外1名	

明細書

1. 発明の名称

グラファイト繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

2.5-(P-フェニレン:ビニレン)-1,3,4-オキサジアゾールコポリマーにより成る繊維を不活性ガス中1600~3200℃の温度範囲で熱処理する事を特徴とするグラファイト繊維の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は電極、発熱体、構造材、高温高圧機器用ガスケット、断熱材、耐食性シール材、電機用ブレーザー、などに利用されるグラファイト繊維の製造方法に関し、特に、特殊な高分子材料を原料とし、これを特定の温度で熱処理する事からなるグラファイト繊維の製造方法に関する。

従来の技術

グラファイト繊維はすぐれた機械的性質(強度、弾性率)、抜群の耐熱性、耐薬品性、高電導性などのため工業材料として重要な位置をしめている。

しかし良質のグラファイト繊維はその作成が非常に困難で工業的に量産化されたものはない。

例えば、アール・ペーコン氏はジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス誌(Journal of Applied Physics)31巻283頁、1960年に見られるようにアルゴン中92気圧、3900kで直流アーク放電によってグラファイト上にグラファイトウイスカーを作成した。これは2000kg/cm²以上の強度、ヤング率 7×10^{12} dyne/cm²、空温電導度15400s/cmと言うすぐれた性質をもつ繊維であり、ほぼ完全なグラファイト繊維であると見なす事が出来る。しかしながらこの方法は量産化が困難であるため工業的には使用されていない。

また、遠藤らはジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス誌(Japanese Journal of Applied Physics)第16巻、1519頁、1977年に見られるようにベンゼンより得られた気相生長炭素繊維を2800℃でグラファイト化して良質のグラファイト繊維を得た。しかし、この繊維も短纖維であることや工程が複雑である

ことなどから工業的には量産化されていない。

また、松村らはシンセティックメタル誌(Synthetic Metal)第11巻、9頁、1985年において、ピッチ系炭素繊維やPAN系炭素繊維の表面にシアノアセチレンを蒸着し、その後3000~3250℃で熱処理する事によって電導度18000s/cm、格子定数(Co)6712Åのすぐれたグラファイト質繊維を得ている。しかし、この方法も工程の複雑さから工業的には使用されていない。

このような方法に対し出発原料として高分子繊維を用いこれを熱処理する事によりグラファイト質繊維を作成しようと言ういくつかの研究が行なわれている。これは高分子材料の分子構造を生がしながら炭素前駆体の微細構造を制御しようとするとものであると考えられる。この方法は高分子を真空中あるいは不活性気体中で熱処理し、分解および重結合反応を経て、炭素質物を形成させる方法であるが、どのような高分子を出発原料として用いてもグラファイト質の繊維が得られる訳ではなく、むしろほとんどの高分子材料はこの目的に

経路、すなわち固相のままで炭素化するようなものは、炭素質物の形成と言う点から見ればもっとも有利である。しかしながら(3)の経路を通って分解する様な高分子はそのほとんどが難グラファイト化物に属しており、(3)の経路を通るものはそのほとんどは3000℃以上に熱処理してもグラファイト繊維とはならないことが知られている。すなわちグラファイト質フィルムを形成する様な高分子材料の条件は熱処理により炭素質物を形成する事と、それが易グラファイト化物に属することの2つが両立することである。この様な目的のために熱処理がこころみられた高分子としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース、ポリアミド、ポリイミド、ポリブタジエン、ポリバラフェニレン、ポリバラフェニレンオキシド、ポリ塩化ビニールなどがあるがこれらはいずれも難黒鉛化材料に属しており、高いグラファイト化率を有する物は得られていない。

一方、本発明者らは特開昭59-105029号公報

は使用できない。その理由は次の様に説明される。

一般に加熱によって高分子化合物がたどる反応経路は(1)ランダム分解または解重合によるガス化、(2)ピッチ状溶融物を経由する炭素化、(3)固相のままでの炭素化の3つに分けられる。

このうち(1)の反応経路をとるものは蒸発気化してしまうためほとんど炭素質物を形成しないので、この目的には使用できない事は明らかである。(2)の反応経路をとるものは多くのものが易グラファイト化物に属しているが、単に非酸化性のガス中で加熱しただけではその大部分が蒸発気化によって失なわれてしまう。そのため一般には酸素の存在下で予備加熱を行ない、高分子鎖間の酸素による架橋を行なってから炭素化もしくはグラファイト化が行なわれる。しかし、この操作は同時にせっかく本来、易グラファイト化物に属していた高分子材料を難グラファイト化物にかえてしまう。そのため予備的に酸素処理を行なった高分子では3000℃以上の熱処理でも完全なグラファイトに近い様なフィルムを得る事は出来ない。(3)の反応

においてポリp-フェニレン-1,3,4-オキサシアゾール(以下PODと略す)が真空中あるいは不活性ガス中で520~1400℃の温度範囲で熱処理することによって、窒素を含む高電導性の縮合多環構造物に転換することを述べた。また、特開昭60-275114号公報において、この様な熱処理PODの特異な構造に注目し、これを1600℃以上、好ましくは1800℃以上の温度で熱処理することによって従来のどの様な高分子材料よりも容易にグラファイト化できる事を述べた。このPODフィルムは熱処理によって非常に良質のグラファイトフィルムに転換され、POD繊維を出発原料として使用すれば、同様にすぐれたグラファイト繊維に転換される。

発明が解決しようとする問題点

しかし、この様にして得られたグラファイト繊維はX線測定によるCo値や、電気伝導度値からは非常に良質のグラファイトであると見積られるにもかかわらずその機械的性質は期待されたほどのものではなかった。例えば3000℃で処理した

POD 槍維の引っ張り強度は 50 kg/cm²、ヤングの弾性率 1×10^7 kg/cm² であった。本発明は従来技術のもつこの様な欠点を克服するために行われたもので、特殊な構造を有する高分子をグラファイト化する事によりすぐれた機械的性質を有するグラファイト纖維を量産的に得ることを目的とするものである。

問題点を解決するための手段

上記目的を達成するために、本発明は、2.5-(p-フェニレン:ビニレン)-1,3,4-オキサシアゾールコポリマー(以後 PBOD と略す)より成る纖維を不活性ガス中 1800 ~ 3200 °C の温度範囲で熱処理する。

作用

PBOD を 1600 °C 以上の温度で加熱処理すると PBOD の含窒素縮合多環構造の窒素原子が離脱し炭素のみから成る縮合多環構造物へ変化する。したがってグラファイト化が容易に進行し、量産性にすぐれている。

実施例

加物の凝聚、分離等が起こる。

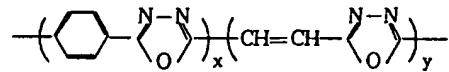
なお、この加熱処理は不活性ガス中で行なわれる。不活性ガスは、例えばヘリウム、アルゴン、窒素ガス等である。

この高温での熱処理により PBOD は含窒素縮合多環構造物から窒素原子が脱離し、炭素のみから成る縮合多環構造物へと変化する。元素分析の結果によれば 1400 °C では処理物中の窒素量が 4 % であるのに対し、1600 °C では熱処理物の窒素量は約 1 % であり、2000 °C では 0.1 %、2500 °C 以上では検出されない。すなわち PBOD は 1400 °C ~ 1600 °C 付近を境にして含窒素縮合多環構造物から縮合多環構造物、すなわちグラファイトへと変化するのである。

この熱処理 PBOD の特徴は次の 2 点にまとめる事ができる。すなわち第 1 は PBOD が 2500 °C 以上ではほぼ完全なグラファイトへと変化することであり、第 2 は急激なグラファイト化が生ずる温度が 2000 °C と言う低価であることである。またこの製造方法の特徴は熱処理と言う簡単な操作に

以下、本発明を実施例にもとづいて詳細に説明する。

PBOD は次に示す様な化学構造式を有する高分子材料である。



加熱処理は高温ほどグラファイト化(黒鉛化)率が高いグラファイトが短時間に製造でき、さらに好ましいのは 2000 °C 以上である。又、この加熱処理は引っぱり張力下及び触媒の存在下で行なうことによりグラファイト化を促進することができる。

張力は 30 ~ 300 g/yarn の範囲が適当であり特にこの操作は 300 ~ 1000 °C の温度領域で行なうのが良い。又、触媒としては周期律表第 IVb ~ VIIb 及び VIII 族元素、例えば Fe, Co, P, Sn, Ni, Sb 等の微粉末を用いることができる。これらの触媒の添加量は、PBOD に対して 2 重量 % ~ 20 重量 % である。触媒の添加量が 20 重量 % を超えると効果的には飽和現象を示し、又、添

より任意の形状のグラファイトが得られる点である。ここにはフィルム状 PBOD の熱処理によりグラファイトフィルムを作成する例について述べるが、出発物質として纖維状の PBOD を使用すれば纖維状のグラファイトが得られ、当然のことながら粉末を用いればグラファイト粉末が得られる。

グラファイト化の程度を表わすには格子定数、C 軸方向の結晶子の大きさなどの X 線回折のパラメーターとそれから計算した黒鉛化率が良く使用され、電気伝導度値もしばしば利用される。格子定数は X 線の (002) 回折線の位置より計算され、天然単結晶グラファイトの格子定数である 6.708 Å の値に近いほどグラファイト構造が発達している事を示している。又、C 軸方向の結晶子の大きさは (002) 回折線の半値幅より計算され、その値が大きいほどグラファイトの平面構造が良く発達している事を示している。天然単結晶グラファイトの結晶子の大きさは 1000 Å 以上である。黒鉛化率は結晶面間隔 (d₀₀₂) より計算される。もちろん天然単結晶グラファイトでは 100 % である。

電気伝導度値はグラファイトのa軸方向の値を言い、天然単結晶グラファイトでは $1 \sim 2.5 \times 10^4$ s/cmである。電導度値が大きいほどグラファイト構造に近い事を示している。

以下に具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明がこれらに限定されるものでないことは言うまでもない。

なお、グラファイト化の程度は上記格子定数、黒鉛化率、電気伝導度などの値より評価した。

グラファイトの各物性の測定は下記に従って行なった。

1. 格子定数 (Co)

フィリップス社製 PW-1051型 X線ディフラクトメーターを用い、CuK α 線を使用して試料のX線回折線を測定した。Coの値は $2\theta = 26 \sim 27^\circ$ 付近に現われる(002)回折線よりブラックの式 $n\lambda = 2d\sin\theta$ (ただし $2d = Co$)を用いて計算した。ここで $n = 2$ 、 λ はX線の波長である。

2. 結晶子 (Lc)

ゴン気流中で室温より毎分10℃の速度で昇温し、所望の温度(Tp)で5分間処理し、その後毎分20℃の速度で降温させた。この熱処理は1400℃以下の第1熱処理と1600℃以上の本熱処理に分けて行なった。前記1400℃以下の第1の熱処理は赤外線ヒーターで、1600℃以上の本熱処理はカーボンヒーターを用いた電気炉で行なった。得られた黒色の繊維はTpが1600℃以下では弱いものであったが2000℃以上では強靭で強いものになった。

第1表には種々の温度で処理したPBOD繊維の電導度値、格子定数、結晶子の大きさ、黒鉛化率、引っ張り強度、弾性率、を示す。

以下余白

結晶子の大きさ(Lc)は(002)回折線に諸補正をほどこした回折線の半価幅(θ)より次の関係式に従って計算した。

$$L = \frac{K\lambda}{\theta \cdot \cos \theta}$$

ここでKは形状因子である。

3. 黒鉛化率 (%)

黒鉛化率は面間隔(d)の値より次式を用いて計算した。

$$d_{002} = 3.354 g + 3.44 (1-g)$$

ここでgは黒鉛化の程度を示し $g = 1$ は完全な黒鉛、 $g = 0$ は無定形炭素を示す。

4. 電気伝導度 (s/cm)

試料に銀ベーストと金線を用いて4端子電極を取り付け、外側電極より一定電流を流し、内側電極においてその電圧降下を測定する事によって測定した。試料の幅、長さ、厚さを顕微鏡によって決定し電気伝導度値を算出した。

実施例 1

PBOD繊維を黒鉛基板でサンドイッチし、アル

Tp ℃	格子定数 (Co) Å	結晶子 (Lc) Å	黒鉛化率 %	電気伝導度 s/cm	引っ張り強度 kg/cm ²	弾性率 kg/cm ²	表	
							1 × 10 ⁻⁴	10
600	6.98	11	0	1 × 10 ⁻⁴	10	5 × 10 ⁵		
800	6.93	15	0	50	10	5 × 10 ⁵		
1000	6.93	15	0	300	25	5 × 10 ⁵		
1200	6.92	19	0	400	25	8 × 10 ⁵		
1400	6.90	22	0	500	30	2 × 10 ⁶		
1600	6.88	40	0	700	38	4 × 10 ⁶		
1800	6.88	40	0	800	40	5 × 10 ⁶		
2000	6.830	270	29	1300	100	7 × 10 ⁶		
2200	6.758	840	71	2400	140	8 × 10 ⁶		
2500	6.714	>1000	97	7600	160	1.2 × 10 ⁷		
2800	6.710	>1000	100	10000	170	2 × 10 ⁷		
3000	6.708	>1000	100	12000	180	3 × 10 ⁷		

この熱処理の条件下では 1600 ℃以上で黒鉛化が開始され、2000 ~ 2500 ℃で急激に黒鉛化が進行する。2500 ℃においてすでに黒鉛化率は 97 % に達し、2800 ℃では完全な黒鉛となる。この時の格子定数、結晶子の大きさなどは天然の単結晶グラファイトと同じである。先に述べた様に現在までに多くの高分子材料のグラファイト化が試みられて来たが、2500 ℃程度の低温の容易にグラファイト化反応が進行するのは現在のところ、この PBOD と POD だけであり、この PBOD は極めてすぐれたグラファイト原料であることがわかる。

又、他の不活性ガスおよび真空中でも同様の結果が得られる。

実施例 2

PBOD を黒鉛化する過程において加えられた張力のグラファイト化反応に及ぼす効果をみた熱処理の方法は実施例 1 と同じである。張力は 200 g /yarn であり処理温度が 300 ~ 1000 ℃の間張力を加えた。1000 ℃以上の領域では繊維の収縮が

起らない様に 50 g /yarn の力を加えたがあまり黒鉛化反応には影響を与えたかった。これに対し 300 ~ 1000 ℃の温度領域で加えられた張力は黒鉛化を促進し、かつより高強度の繊維を与える。

第 2 表にはその結果を示す。

以下余白

第 2 表

T P ℃	格子定数(a) Å	結晶子(Lc) Å	黒鉛化率 %	電気伝導度 s/cm	引張り強度 kg/mm ²	弹性率 kg/mm ²
1000	6.88	40	0	800	100	3×10^6
1400	6.84	250	23	1700	140	7×10^6
1800	6.740	>1000	81	4600	170	1.0×10^7
2200	6.720	>1000	93	10000	190	1.8×10^7
2600	6.710	>1000	99	16000	250	5×10^7
3000	6.708	>1000	100	18000	280	1×10^8

これらの結果は 300 ~ 1000 ℃の温度処理過程において加えられた張力がグラファイト化反応を促進し、繊維の機械的強度も著しく増大させた事を示している。

なお、PBOD に加えられる張力は 30 ~ 300 g /yarn の範囲が適当であり、この範囲より小さな張力の場合には張力を加えた効果はほとんど認められず、また 300 g /yarn より大きな張力を加えた場合には繊維の切断を起す。また張力を加える温度領域としては 300 ~ 1000 ℃の範囲が有効で、特に 400 ~ 600 の範囲は有効である。通常このような処理は真空中、又はアルゴン、チッ素などの雰囲気中で行われるが、500 ℃以下の領域は空气中で行っても良い。

実施例 3

周期率表における IVb ~ VIIb および VIII族元素は黒鉛化反応に対して触媒作用をもつと言われている。この様な効果は PBOD の黒鉛化反応においても認められ黒鉛化反応の温度を下げる事が出来る。Fe, Co, P, Sn, Ni, Sb の微粉末を

PBODに対して5重量%添加したフィルムを2000℃で加熱した。熱処理の方法は実施例1と同じである。生成した繊維の格子定数、黒鉛化率を第3表に示す。

第3表

添加物	添加量 (重量%)	格子定数, Co (Å)	黒鉛化率 (%)
なし	0	6.830	29
Fe	5	6.775	61
Co	5	6.767	66
P	5	6.782	57
Sn	5	6.780	58
Ni	5	6.766	66
Sb	5	6.775	61

いずれの場合にも黒鉛化率は無添加の場合(30%)に比べ著しく向上しており、前記Fe, Co等の微粉末が触媒として有効に作用した事を示している。上記元素の添加は2重量%以上でグラファイト化が有効に働くことが見出された。また、添

加量が20重量%を超すと添加物の凝聚、分離等が起こり、効果が飽和現象を示すことが見られた。

以上、実施例2, 3より明らかな様にPBODのグラファイト化のための熱処理温度は圧力や触媒の有無あるいは処理時間等で変化する。しかしながら1400℃以下の条件では熱処理PBOD中には多量の窒素原子が残っており、これらは圧力や触媒の作用によっても取り除く事が出来ない。これに対して1600℃以上の温度では窒素が脱離するので本質的に圧力や触媒の作用によりグラファイト化を促進する事が出来る。したがってPBODのグラファイト化温度は1600℃以上であると結論する事が出来る。

熱処理温度の上限については特に大きな制限はなく、処理温度と時間の関係で経済的に最適な条件を選べば良い。しかしながら、通常は炉の耐熱性やヒーターの消耗を考えて3200℃以下が使用される。

熱処理の際に使用される不活性ガスとしてはアルゴン以外にヘリウムや窒素も使用する事が出来、

又、真空中でも行うことが出来る。特に2000℃以下の熱処理では窒素や真空は有効である。しかし2000℃以上ではアルゴン又はヘリウムを使用することが望ましい。

発明の効果

以上のように、本発明はPBODを1600℃以上の温度で熱処理する事を特徴とするグラファイト繊維の製造法であり、高分子としてPBODを用いることにより従来、製造することが不可能であったところの機械的性質にすぐれかつほぼ完全なグラファイトより成る繊維を得る事が出来、すぐれた製造方法であるということができる。本発明の製造方法で得られたグラファイト繊維は電極、発熱体、構造材、高温高圧用ガスケット、断熱材、耐食性シール材、電機用ブラシなどに広く利用することが出来る。

代理人の氏名 弁理士 中尾敏男ほか1名